



TITLE:

液晶の分子論(融解現象とその周辺
(第2回),基研短期研究会報告)

AUTHOR(S):

木村, 初男

CITATION:

木村, 初男. 液晶の分子論(融解現象とその周辺(第2回),基研短期研究会報告). 物性研究 1974, 21(5): H4-H7

ISSUE DATE:

1974-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88732>

RIGHT:

液 晶 の 分 子 論

名大工 木村 初男

nematic 液晶での分子配向秩序の理論では、これまで違った二つの機構が別々に扱われて来た。一つは、Onsager¹⁾-Isihara²⁾にはじまる、分子間に剛体的斥力のみを考える理論であり、その結論によれば、ある臨界分子濃度 n_c が存在し、 $n > n_c$ では nematic 相が安定となる。もう一つは、Maier-Saupe³⁾にはじまる、分子間に分散力のみを考える理論であり、この場合転移温度 T_c が存在して、これより低温度で nematic 秩序が安定となる。これらの結論が少くも定性的には正しいことが現在まで種々の方法で確かめられて来た^{4,5,6)}。

ここでは、二つの機構を同時に考えたモデルを用いて、nematic 相の秩序および、nematic \rightarrow isotropic 相転移を論ずる。

体積 V 中に N 個の、長さ L 、直径 D の spherocylinder の形の分子を含む系（分子濃度 $n = N/V$ ）を考え、分子間には剛体的斥力と異方的分散力との両方を仮定する。この系の nematic 相秩序度

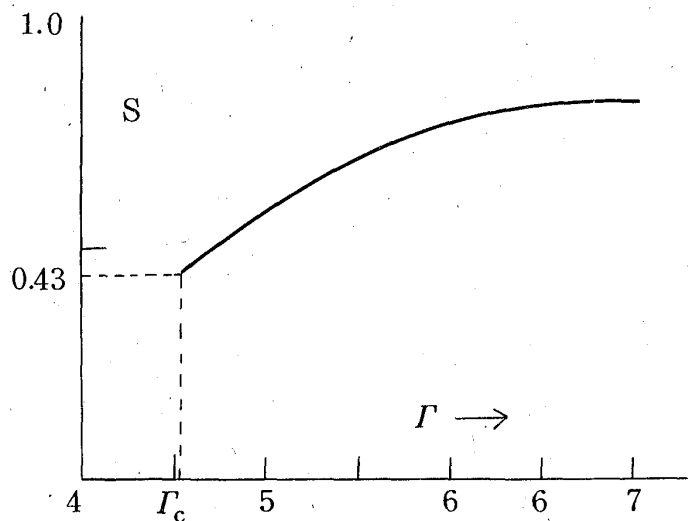
$$S = N^{-1} \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i) \quad (1)$$

の熱平衡値を、Nakano-Hattori⁷⁾

の方法によって計算する。(1)で、 P_2 は二階 Legendre 関数、 θ_i は i 番分子の長軸と nematic 軸とのなす角度である。「対称破り potential」を導入し、次の状態和

$$Z(\eta) = \int \cdots \int dr^N d\Omega^N \exp \left\{ \eta \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i) - (1/kT) \sum_{i>j} \phi_{ij} \right\} \quad (2)$$

を計算すれば、この方法の処方箋に従って S が求められる。(2)の積



第1図 秩序パラメータ S の変化。
 Γ は(3)式で定義されている。

分は、 N 個の分子の配置と方位に互って行う。 ϕ_{ij} は分子間 potential である。

ここでは、 $Z(\eta)$ を、cluster 展開の一次まで、更に分散力については逆温度展開の一次まで計算する。計算結果は第1図のようになる。図の横軸の Γ という量は、

$$\Gamma = An^2/kT + (5\pi/32) \Delta v \cdot n \quad (3)$$

であり、 A は分散力の強さをあらわす定数、 Δv は分子の形と異方性による量で

$$\Delta v = 2DL^2(1 - D/L)^2 \quad (4)$$

と書かれる。第1図から見られるように、

- (i) $\Gamma > \Gamma_c (= 4.54)$ では $S > 0.43$ で、nematic 相が安定であり、
 - (ii) $\Gamma > \Gamma_c$ では $S = 0$ で、等方相が安定、
 - (iii) $\Gamma = \Gamma_c$ では S の値が $0 \rightarrow 0.43$ の不連続な飛びを示し、ここで一次相転移が起る。
- これらの結論は、(3)で $\Delta v = 0$ とおけば、Maier-Saupe の結論と一致し、 $A = 0$ とおけば Onsager-Isihara の結論と殆ど一致する。

現在のモデルは、実際の液晶の性質をかなり良く説明する。理論的に得られる結論を、以下に列挙しよう。

- (I) $L/D > 5.2$ の分子には臨界分子濃度 n_c が存在する。 $L/D \gg 1$ ならば、

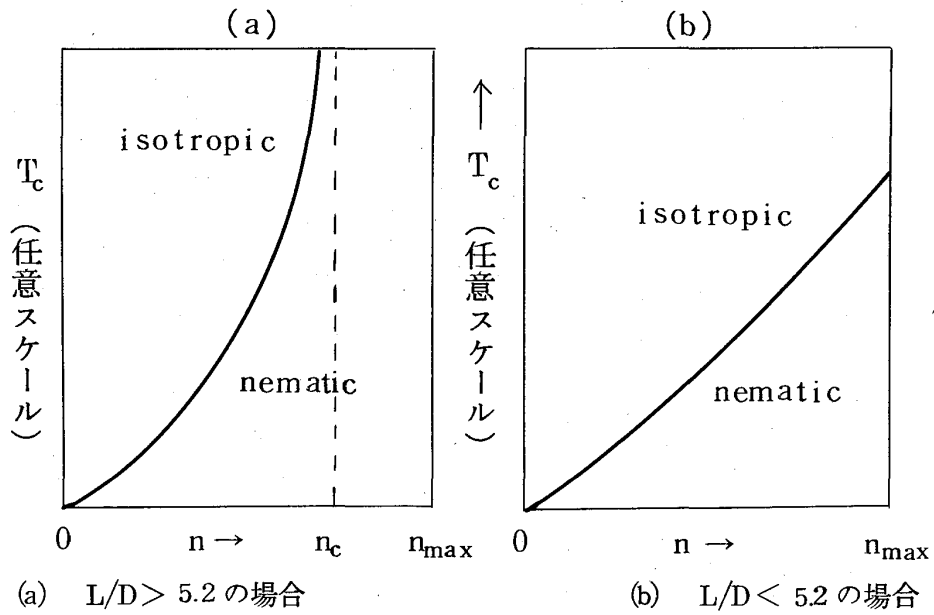
$$n_c/n_{\max} \simeq 3.6D/L, \quad (5)$$

ここで、 $n_{\max} = 1/v_{\text{mol}}$ で、 v_{mol} は分子1個の体積。3.6という数値は Isihara の得たものと良く一致している。

- (II) $n < n_c$ の場合、または $L/D < 5.2$ の場合には、次式で与えられる T_c が存在する。

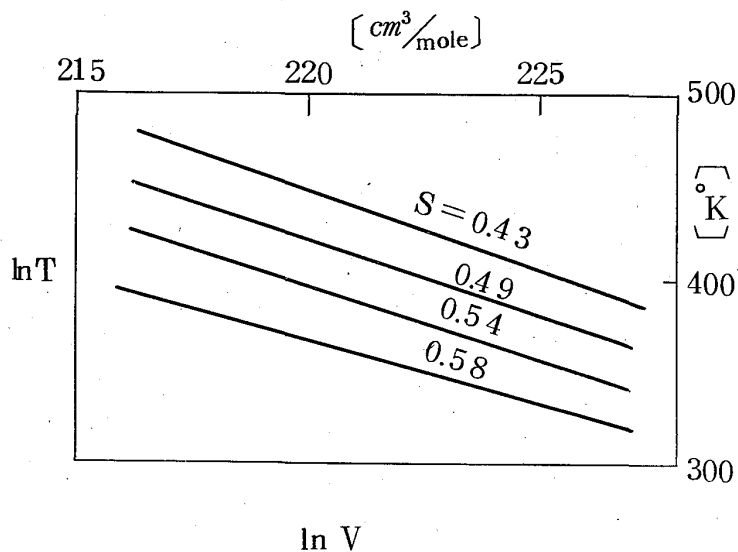
$$T_c = (An^2/k) / \{ \Gamma_c - (5\pi/32) \Delta v n \} \quad (6)$$

T_c と n の関係を第2図に示す。



第2図 T_c の分子の濃度依存性

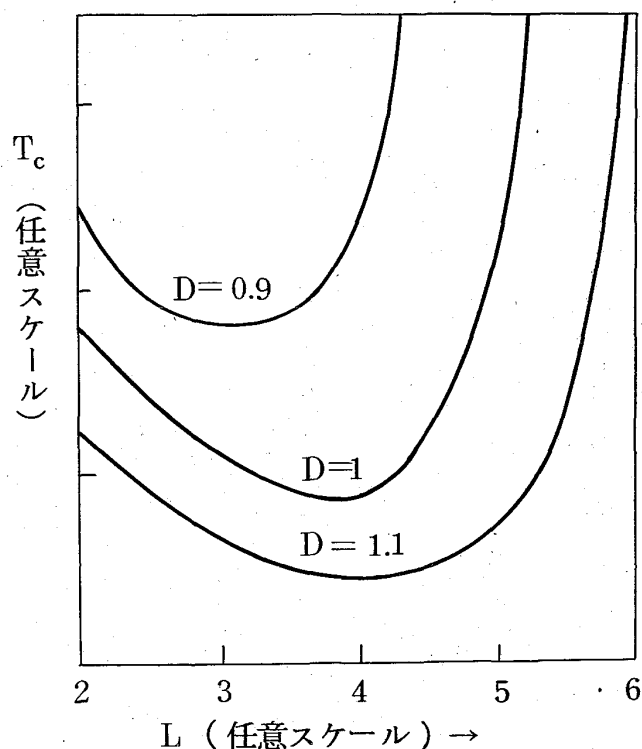
Ⅲ この理論は adjustable parameter として A のみを含むが、これを適当に選ぶと(3)と(6)を用いて現実の液晶（例えば para-azoxyanisole）での秩序度の温度変化，圧力変化，転移温度の圧力変化などを，定量的にも良く説明できる。一例を第3図に示す。



第3図 para-azoxyanisole での S 一定に対する T と V の関係
図の勾配は略 $s - 4$ で実験値と良く合う。

Ⅳ 現実の液晶での分子の packing

は、かなり密なので、 $n \simeq n_{\max}$ とみなせば、(6)から T_c の分子形状依存性が得られる。その一例を第4図に示す。図のような変化は、現実によく多くの液晶同族列で、分子の長さや幅をいろいろに変えて行なわれている実験の結果と、少くとも定性的には、良く一致している。しかし、定量的な一致を得るためには、理論の中に分子の flexibility をとり入れる必要があるだろう。

第4図 分子の長さ L と T_c の関係

引用文献

- 1) L Onsager: Ann. N. Y. Acad. Sci. 51 (1949) 627.
- 2) A. Isihara: J. chem. Phys. 19 (1951) 1142.
- 3) W. Maier and A. Saupe: Z. Naturforsch. 14a (1959) 882 ; 15a (1960) 287 ; 16a (1961) 816.
- 4) G. Lasher: J. chem. Phys. 53 (1970) 4141.
- 5) P. A. Lebwohl and G. Lasher: Phys. Rev. A6 (1972) 426.
- 6) H. Kimura: to be published
- 7) H. Nakano and M. Hattori: Prog. Theor. Phys. 49 (1973) 1752.